26285 DUP.

IGM/86-202-350
CNRC-26285

CORROSION PAR PIQÛRES DANS LES PIPELINES

Rapport d'initiation de projet

par

J.J. Hechler et C.P. Vijayan

Février 1986

c.c. - [redacted] Bata
- J. Prinsen
- S. Dallaire

INTRODUCTION

Lors de nos contacts avec Esso Resources, Calgary (Glenn Cameron en mai 1984 et plus récemment en septembre 1985), il a été discuté des problèmes de corrosion par piqûres et plus particulièrement d'une certaine méthode électrochimique qui est sensée donner les vitesses de piqûration. Cette forme de corrosion étant très courante dans l'industrie pétrolière, un projet de recherches commun avec Esso Ressources a été décidé et le présent document a été rédigé pour situer le problème et pour établir un plan de travail préliminaire. Une justification économique de ce projet figure à l'annexe I.

I. METHODE "PÉTROLITE"

1 - Description de la méthode

Comme pour les autres mécanismes de corrosion, des méthodes accélérées en laboratoire ont été développées pour estimer la résistance des aciers à la corrosion par piqûres (CPP). La méthode "Petrolite" utilisée par Esso Ressources en laboratoire et sur le terrain est sensée donner non seulement des informations sur les conditions de piqûration mais également les valeurs de la vitesse de pénétration des piqûres, ce qui, évidemment, la rend très attrayante. Cette méthode, qui repose sur une unique publication (1) du personnel "Petrolite", est commercialisée par "Petrolite". Elle est basée sur la méthode classique électrochimique (2) qui consiste à polariser anodiquement une électrode constituée de l'alliage que l'on veut étudier. Si un acier se piqûre, il va apparaître, en polarisation par potentiels anodiques croissants, un courant de plus en plus important. Le potentiel pour lequel ce courant dépasse une certaine valeur (voisine de 1 mA/cm^2) est appelé potentiel de piqûration. Au-delà de ce potentiel, les piqûres se forment de plus en plus et la surface piqûrée augmente. La méthode Petrolite consiste à augmenter ce potentiel jusqu'à obtenir un courant de piqûration de 5 mA/cm^2. Le potentiel de l'électrode est alors diminué jusqu'au moment où la courbe en potentiels décroissants croise la

courbe obtenue précédemment en potentiels croissants dans sa partie cathodique. Le courant à cette intersection est, selon Petrolite, la vitesse de piqûration dans les situations réelles. Dans le cas général, cette intersection ne se fait pas dans la partie cathodique mais dans la partie anodique. Dans ce cas, Petrolite affirme que c'est l'intersection entre la courbe des potentiels décroissants avec la courbe cathodique obtenue par potentiels croissants extrapolés (fig. 1). La justification de cette méthode semble essentiellement expérimentale et est basée principalement sur la concordance entre les vitesses de pénétration calculées par cette méthode et celles mesurées sur des échantillons ayant séjourné, en absence de toute polarisation, dans les milieux corrosifs considérés dans la publication mentionnée. Peu d'éléments scientifiques sont donnés à l'appui de cette méthode. Le seul fait scientifique présenté est que la surface de piqûration obtenue pour un courant de 1 mA/cm^2 ne change pas lors du tracé de la courbe en potentiel décroissant. Ceci permet, après les essais de mesurer physiquement la surface piqûrée et de calculer ainsi les intensités de corrosion par surface piqûrée. Ce calcul dans la méthode commerciale Petrolite n'est même pas fait : un rapport de 20 est suggéré par "Petrolite" pour le rapport surface non piquûrée sur surface piqûrée. Une explication peu claire est donnée pour justifier l'extrapolation de la partie cathodique vers la partie anodique.

2 - Commentaires

Cette méthode souffre d'un certain nombre d'incertitudes:

a) Tout d'abord, il est à présent bien établi que, par suite des nombreuses causes possibles de piqûration, le potentiel de piqûration, tel que défini, n'est pas une grandeur thermodynamique mais plutôt une grandeur statistique (voir plus loin), dont les valeurs peuvent couvrir plusieurs centaines de millivolts dans des conditions expérimentales bien reproduites. Il en résulte que l'état de piqûration obtenu pour un balayage jusqu'à 1 mA/cm^2 est également un

des nombreux états possibles, non reproductible d'un essai à un autre. Les courbes i = f(V) peuvent ainsi être différentes d'un essai à un autre, donc également l'intersection donnant la vitesse de piqûration. Ceci peut expliquer le comportement différent des deux échantillons d'acier 316 dans les mêmes conditions dans l'étude de Esso Resources (3) (p. 9).

b) L'intersection est, dans la plupart des cas, obtenue par extrapolation de la partie cathodique de la courbe de polarisation sur la courbe obtenue par les potentiels décroissants. Cette courbe extrapolée est une droite passant par le point de coordonnées (I_{corr}, E_{corr}) et tangente à la partie cathodique. Cette droite est, semble-t-il, sensée représenter les courants cathodiques. Ceci pourrait être vrai si la tangente à la courbe cathodique se confond avec la courbe cathodique pour des faibles valeurs cathodiques: dans ce cas, les phénomènes cathodiques sont limités par les réactions de transfert et la courbe i = f(V) est effectivement une droite dans les coordonnées (log i, V) (droite de Tafel). Dans tous les cas cités par Petrolite et J. Huibers (3), cette tangente ne se confond jamais avec la partie cathodique de la courbe de polarisation. Cette façon d'extrapoler est assez douteuse, surtout si l'on considère que l'extrapolation se fait dans les coordonnées semi-logarithmiques!

c) La méthode de Petrolite commercialisée considère également que le rapport surface non piqûrée/surface piqûrée est de 20. Ce rapport constant évite de mesurer la surface réellement piqûrée; malheureusement selon l'étude d'Esso (3) et, parmi d'autres, selon la publication (4), ce rapport peut varier considérablement.

La seule référence à cette méthode est celle de la publication (1) de Petrolite. Aucune autre publication n'a été trouvée utilisant cette méthode. Les tentatives de Esso pour vérifier les résultats publiés par Petrolite se sont soldées par un échec. De toute évidence, il

faut considérer cette méthode comme hautement douteuse même si elle est actuellement la seule méthode commerciale accélérée, utilisable sur le terrain, pour déterminer les vitesses de propagation des piqûres.

La revue bibliographique qui suit concerne les divers tests accélérés en laboratoire. Cette étude fera ressortir les orientations de recherches possibles pour améliorer cette technique ou toute autre technique.

II. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES TESTS ACCÉLÉRÉS

Les méthodes accélérées utilisées pour déterminer la susceptibilité à la piqûration peuvent être classées en deux catégories: les méthodes électrochimiques et les méthodes chimiques en liaison avec une étude microscopique.

A) Les méthodes électrochimiques

Pour un métal et un environnement aggressif donné on considère traditionnellement qu'il existe un potentiel pour lequel corrosion par piqûre apparaît: c'est le potentiel de piqûration critique. Un métal est d'autant plus susceptible à la piqûration que son potentiel de piqûration est plus actif. Pour déterminer sa valeur, les techniques suivantes sont utilisées (5):

1 - Polarisation potentiostatique par palier

Cette technique consiste à polariser le métal à différents paliers croissants de potentiels. Chaque palier, correspondant à un potentiel fixe, permet de déterminer, par enregistrement du courant, s'il y a piqûration et de déterminer le temps d'induction des piqûres. Le potentiel critique de piqûration est ainsi compris entre deux valeurs.

2 - Rayure de la surface en potentiel imposé

Le métal est polarisé à un potentiel imposé puis sa surface est rayée par une pointe fine et dure. Le métal est ainsi mis à nu localement. Si le potentiel imposé est en-dessous du potentiel critique, la repassivation se fait et le courant, que l'on enregistre, décroît rapidement. Si le potentiel imposé est supérieur au potentiel critique, le métal ne se repassive plus et le courant croît.

3 - Polarisation potentiocinétique

Le métal est polarisé anodiquement avec une vitesse de montée en potentiel constante. Lorsque les piqûres apparaissent, le courant augmente et le potentiel de piqûration est celui correspondant à une valeur définie du courant (de l'ordre de 1 mA/cm^2). Si l'on diminue les valeurs des potentiels imposés, la courbe croise la courbe obtenue en potentiel croissant : le potentiel de cette intersection est appelé "potentiel de protection".

De façon générale, les valeurs obtenues des potentiels critiques de piqûration, des temps d'induction, etc. obtenus par une de ces techniques dans des conditions expérimentales bien reproduites sont très dispersées. De la même façon, les différentes techniques conduisent à des valeurs fortement différentes pour des conditions identiques.

B) <u>Les méthodes chimiques</u>

Ces méthodes ont été développées pour éliminer l'instrumentation nécessaires aux essais électrochimiques, sans pour autant éliminer le caractère électrochimique des essais. Le potentiel électrochimique est ici fourni par un système redox en solution. Alors que précédemment, le milieu liquide pouvait être le liquide corrosif réel, celui-ci est remplacé ici par le système redox. Le métal est immergé

dans des solutions standards correspondant à des potentiels redox définis pendant un temps donné. La perte de poids, le nombre de piqûres, la profondeur des piqûres (donc la vitesse de piqûration) sont mesurés (6,7,8,24). Ces méthodes, si elles sont plus simples d'application, sont aussi plus limitées que les essais électrochimiques car elles ne couvrent que quelques valeurs discrètes de potentiels.

1 - Solution $FeCl_3$ (6,8)

Le potentiel redox de cette solution est de + 970 mV/ENH. Cette valeur du potentiel est très forte et la solution est en conséquence très aggressive. Elle ne donne des résultats plausibles que pour un temps d'immersion relativement court.

2 - Essais au bleu de Turnbull (8,24)

La solution utilisée est une solution de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et de $[Fe(CN)_6]^{4-}$. On peut faire varier son potentiel redox en faisant varier le rapport de deux concentrations. Pour un rapport égal à 1, la valeur est de 450 mV/ENH. Des inhibiteurs, du NaCl, etc., peuvent être ajoutés pour simuler l'environnement réel.

En complément, la surface est observée au microscope pour déterminer le nombre de piqûres par unité de surface.

C) Comparaison entre ces deux méthodes

Peu de comparaisons ont été faites entre les méthodes chimiques et électrochimiques. Une étude d'une série de onze aciers inox a été faite en comparant les résultats du test au chlorure ferrique et ceux obtenus par la technique de polarisation potentiocinétique (9). L'auteur détermine sept paramètres obtenus par la technique électrochimique (fig. 2). Il peut ainsi classer les onze aciers par ordre de susceptibilité à la CPP selon huit critères: sept critères électrochimiques et un critère chimique ($FeCl_3$). Seuls deux paramètres

électrochimiques (la surface H et le potentiel E_v) conduisent au même classement que les tests au $FeCl_3$. Et les valeurs communément déterminées comme représentatives dans la technique électrochimique E_x et E_B sont exclues!

Cette non-concordance des résultats a amené un certain nombre de chercheurs à modifier ces techniques et à introduire des notions relativement nouvelles dans ces essais, notamment la notion de probabilité.

III. TECHNIQUES AMÉLIORÉES

La dispersion des résultats obtenus par ces techniques a fait renaître l'idée de probabilité dans ce domaine de recherche. Bien que cette idée ait déjà été associée aux phénomènes de piqûration avant 1960 (10.), elle n'a été effectivement appliquée que depuis peu par un certain nombre d'auteurs. Les résultats semblent expliquer dans une large mesure la non-reproductibilité des essais électrochimiques et chimiques. Les études publiées sont les suivantes:

1 - T. Shibata et T. Takeyama (II) (1977)

Pour cette étude, un dispositif expérimental particulier a été développé. 12 électrodes constituées du métal à étudier sont reliées à un potentiostat par 12 circuits électriques différents. Le courant passant dans chacun des circuits est mesuré. Si ce courant dépasse une valeur prédéterminée correspondant à une piqûre, le potentiel et le temps correspondants sont enregistrés et l'électrode correspondante est mise hors circuit. L'expérience est terminée quand les 12 électrodes sont hors-circuit. Les essais sont repétés un certain nombre de fois pour avoir une population suffisante de données pour une analyse statistique. Les courbes donnant la probabilité de piqûre pour un potentiel donné peuvent ainsi être tracées. Les courbes obtenues sont continues et reproductibles. On remarque notamment que

le domaine de piqûration peut couvrir une centaine de multivolts comme il faut couvrir 800 mV! Ceci semble expliquer assez facilement les différences rencontrées dans les déterminations classiques des potentiels critiques de piqûration. Ces courbes de probabilité ont été très utiles pour étudier l'influence de l'état de surface du métal et de la vitesse du balayage potentiocinétique. Par l'étude de la probabilité de non-piqûration, ces auteurs ont pu montrer très clairement l'existence de trois mécanismes différents de piqûration pour l'acier 304 en milieu NaCl 3,5%. L'étude des vitesses d'apparition des piqûres montre qu'elles sont fonctions des potentiels. L'étude de ces fonctions permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes de piqûration. Ainsi, selon ces auteurs, le premier mécanisme est non-électrochimique, les deux autres électrochimiques.

2 - B. Baroux, T. Jossic et al (12, 13) (1984-85)

Ces auteurs ont légèrement modifié le dispositif expérimental précédent et ont obtenu des résultats semblables. Ils ont étudié l'influence de la concentration en NaCl, du dégazage, de l'agitation et de l'état de surface du métal. Plutôt que de définir un potentiel critique de piqûration, difficile à déterminer, ils proposent la notion de potentiel correspondant à une probabilité de 0,5 de piqûration ou à une probabilité d'une piqûre par cm^2.

3 - R. Fratesi (5) (1985)

En utilisant à nouveau un grand nombre de résultats, cet auteur obtient des courbes de probabilité semblables à celles des auteurs précédents. Il montre notamment que la technique de rayer la surface crée des dommages beaucoup plus importants que ceux causés par une piqûration réelle et que cette technique est douteuse pour évaluer la tendance des aciers inox à la piqûration.

4 - R. Doeling et K.E. Heusler (14) (1984)

Ces auteurs ont effectué une analyse statistique sur les potentiels de piqûration et les temps d'apparition de la première piqûre pour du fer pur en contact avec une solution de NaCl. Ils montrent que ces temps d'incubation peuvent être décrits par des fonctions de probabilités dépendant du temps. La probabilité de non-piqûration décroît exponentiellement en fonction du temps pour un potentiel constant imposé. Les fonctions de probabilité sont indépendantes des conditions expérimentales, mais les constantes de temps sont proportionnelles à la concentration en NaCl. Les logarithmes de ces constantes sont inversement proportionnels à la différence entre un potentiel considéré et un potentiel fixe. Ce potentiel fixe est défini, mathématiquement, comme le vrai potentiel critique de piqûration et est déterminé à 1 mV près. Ces résultats statistiques permettent également de proposer des mécanismes de piqûration.

5 - C. Gabrielli et al (15,22) (1985)

A partir d'une étude classique de l'influence de la vitesse de balayage des potentiels et de la nature des solutions étudiées, ces auteurs font une étude statistique de l'apparition et de la disparition des piqûres.

6 - B.C. Syrett (4) (1977)

Cette étude n'est pas axée sur un dépouillement statistique des résultats. Néanmoins, la façon de présenter les résultats montre une certaine analogie avec les courbes statistiques. Cet auteur a utilisé la technique de polarisation potentiostatique par palier. Le métal subit le cycle de polarisation suivant:

a) Montée à 36 V/h du potentiel de corrosion à un potentiel P situé dans la zone passive puis polarisation pendant 10 minutes à ce

potentiel. Le courant mesuré correspond au courant de passivation. Cette étape initie la piqûre.

b) Montée à 36 V/h en potentiel jusqu'à ce que le courant atteigne 10 mA/cm^2.

c) Descente instantanée au potentiel P et polarisation à ce potentiel pendant 10 min. Le courant mesuré est la somme du courant de piqûration et du courant de passivation.

d) Descente instantanée au potentiel de corrosion pour repassiver la piqûre. Etc....

L'intégration pendant l'étape c) du courant mesuré moins le courant de passivation permet de calculer le courant moyen de piqûration. En mesurant la surface piqûrée, la densité de courant de piqûration i_p (ou vitesse de pénétration) peut être calculée. En traçant i_p en fonction de P, on obtient des courbes d'allures semblables aux courbes de probabilité. En particulier le domaine de piqûration couvre quelques centaines de mullivolts. De façon analogue à (11), plusieurs types de piqûres semblent apparaître dans ces courbes. Ces courbes sont reproductibles pour différents échantillons d'un même métal.

7 - D.E. Williams, C. Westcott et Fleischmann (16-21) (1984-85)

Ce sont ces auteurs qui actuellement sont les plus actifs à explorer la notion de probabilité en piqûration. Ils ont développé en détail le modèle suivant: les procédés de piqûration sont représentés par une série d'événements qui se font au hasard en fonction du temps à la surface du métal. Chaque événement se traduit par l'apparition d'un courant qui varie avec le temps selon des règles identiques pour tous les événements. Les paramètres de ce modèle sont les suivants: les événements se produisent à une fréquence λ (s^{-1}. cm^{-2}), ils ont une

probabilité de disparition μ (s^{-1}), ils continuent d'exister s'ils dépassent une durée de vie critique τ_c (s) et ont un temps d'incubation de τ_i (s) pendant lequel le courant n'augmente pas localement mais durant lequel les événements existants peuvent disparaître. La méthode électrochimique à balayage potentiocinétique par palier a été modifiée pour obtenir la population d'événements utilisée pour le dépouillement statistique.

a) Le potentiel est augmenté linéairement en fonction du temps jusqu'à ce que le courant atteigne une certaine valeur limite. Ceci correspond à la formation d'une piqûre.

b) Quand le courant dépasse cette valeur limite, le balayage potentiostatique est arrêté et le potentiel maintenu constant un temps déterminé.

c) Si, pendant le temps de maintien à ce potentiel, le courant retombe en dessous de la valeur limite, la piqûre est instable et la montée en potentiel est continuée. Si le courant reste au-dessus de la valeur limite, la piqûre est stable et l'essai est arrêté.

Cet essai est repété un certain nombre de fois sur des échantillons identiques. On représente alors le nombre de pipûres obtenues en-dessous d'un certain potentiel en fonction de ce potentiel. Deux courbes sont ainsi obtenues: la courbe pour les piqûres instables et celle pour les piqûres stables. La résistance à la piqûration des aciers est alors d'autant plus grande que ces deux courbes sont déplacées vers les potentiels positifs. En faisant varier le temps au potentiel de maintien, il est possible d'étudier le temps d'induction des piqûres. Le modèle statistique développé permet d'éclaircir les mécanismes des phénomènes de piqûration. Les intensités de courant générées par les piqûres sont également analysées mathématiquement.

8 - Méthodes donnant les vitesses de piqûration

Peu de méthodes ont été développées jusqu'à présent pour déterminer la vitesse de piqûration, probablement suite aux difficultés rencontrées pour la détermination de potentiels de piqûration critiques. La méthode de Petrolite (1) et la méthode de Syrett (4) sont les deux méthodes électrochimiques, et pour les méthodes chimiques ce sont les valeurs mesurées aux tests de $FeCl_3$ et $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Les valeurs numériques obtenues ne sont pas représentatives de ce qui se passe sur le terrain.

F. Hunkeler et H. Böhni ont développé une technique simple permettant de mesurer les vitesses de perforation en fonction des conditions expérimentales (nature et concentration des solutions) et des potentiels appliqués (25). Cette technique consiste à déterminer le temps qu'il faut pour percer une feuille mince du métal étudié: son épaisseur variant de 0.1 à 0.3 mm. Lorsque cette feuille est percée, la solution passant à travers la feuille ferme un circuit électrique et actionne un relai sur lequel peuvent être branchés le potentiostat ainsi que d'autres appareils électroniques. En prenant différentes épaisseurs de la feuille, qui correspondent à différentes profondeurs de piqûres, il est possible d'étudier la variation de cette profondeur en fonction du temps. Pour l'aluminium et pour quelques aciers inox (26-31), cette profondeur (d_p) varie en fonction du temps (t) selon une loi générale du type:

$$d_p = at^b$$

où a est une constante qui dépend du métal, du potentiel appliqué et de la nature de la solution, et b est une constante qui, de façon générale est proche de 0.5.

L'étude du temps de piqûration permet de mettre en évidence l'influence de concentration des ions Cl^- ainsi que d'autres ions

comme $SO_4^=$, ClO_4^-, etc., et de montrer un possible effet inhibiteur de piqûration. La variation du courant de piqûration en fonction du temps pour différents potentiels appliqués permet de déterminer des valeurs limites de potentiel et des valeurs limites de concentration de Cl^- pour lesquelles les piqûres ne croissent plus. Ces valeurs de potentiels limites de croissance sont peu différents de potentiels critiques déterminés par les essais potentiostatiques pour l'aluminium. Pour les aciers inox, la comparaison du temps de perforation a permis de classer trois types d'inox selon leur susceptibilité à la piqûration: elle semble aller en croissant de 316L, 304 vers 430, montrant que non seulement le molybdène améliore l'acier mais aussi le Nickel. Une valeur limite de potentiel a également été déterminée pour ces trois aciers. Dans tous les essais, la reproductibilité du temps de perforation est de 20%. Ce qui semble montrer que les lois de propagation de piqûres sont indépendantes des phénomènes d'initiation.

9 - Conclusion concernant ces méthodes

Il apparaît de façon certaine que les phénomènes de piqûration obéissent à des lois statistiques et que les essais classiques réalisés jusqu'à présent n'ont révélé qu'un ou plusieurs états possibles des phénomènes de piqûration. Ceci justifie suffisamment la grande diversité des résultats, apparemment non-reproductibles, obtenus par différentes méthodes dans des conditions expérimentales bien reproduites. L'étude statistique d'un grand nombre de résultats a l'énorme avantage de montrer de façon non équivoque l'influence d'un grand nombre de facteurs expérimentaux: nature et concentration du milieu aggressif, débit des solutions, dégazage, état de surface et composition du métal, température, inhibiteurs, etc., et de pouvoir en déduire un certain nombre de mécanismes. La connaissance des phénomènes de piqûration semble nettement progresser en tenant compte de ce côté aléatoire et toute étude dans ce domaine devrait fortement tenir compte de cet aspect. L'inconvénient est évidemment le fait que cela nécessite un très grand nombre d'essais.

IV. PLAN DE TRAVAIL

1 - But du projet

Définir un essai le plus simple possible basé sur les méthodes citées (12) (20 (4) qui tiendrait compte du caractère aléatoire des phénomènes de piqûration et qui permettrait d'obtenir:

- Le domaine de potentiel où les aciers sont susceptibles à la piqûration;
- Les valeurs d'un potentiel critique défini selon des critères statistiques;
- Des valeurs des vitesses de piqûration pour des conditions expérimentales restant à être définies (éventuellement) pour un minimum d'essais. Cet essai devrait également pouvoir montrer l'influence des paramètres expérimentaux habituels.

2 - Etapes de travail

a) Essais type IRSID (12), (11)

Ces essais ont l'avantage d'obtenir un grand nombre de résultats en peu de temps. Leur inconvénient est qu'ils ne distinguent pas les piqûres stables des piqûres instables. En changeant la valeur des courants limites, il est peut être possible d'obtenir les deux courbes. Des essais sont à être tentés.

b) Essais type D.E. Williams (20)

Ces essais permettent de distinguer les piqûres stables des piqûres instables. Les essais tels que pratiqués dans cette référence (20) ne permettent de travailler que sur un échantillon à la fois. L'importance de différencier les piqûres stables des piqûres instables devrait être faite.

c) Essais type Syrett (4)

Cet essai peut être très intéressant pour obtenir les vitesses de piqûration et devrait être étudié plus. En regardant les courbes $i_p = f(V)$ obtenues dans ces essais, on remarque leur allure très semblable aux courbes de probabilité obtenues dans les essais (11) et (12). A priori, les deux courbes ne sont pas comparables car les courbes Syrett sont obtenues sur un seul échantillon (courbes reproductibles, semble-t-il) alors que les courbes (11) et (12) correspondent à un grand nombre d'échantillons. L'allure semblable pourrait s'expliquer par le fait que les vitesses de piqûration (proportionnelles à i_p) reflètent les différents mécanismes (prédominance d'un mécanisme sur l'autre...) ce que les courbes de probabilité reflètent également. Cette ressemblance pourrait être exploitée dans le projet, car elle permettrait éventuellement de réduire considérablement le nombre des essais...

d) Comparaison entre ces essais

Cette analogie entre les essais type (11) et (12) et type (4) pourrait être approfondie par l'étude de la position des deux courbes sur l'échelle des potentiels. Les essais du type Syrett pourraient ainsi devenir intéressants car pouvant être faits avec un potentiostat et un enregistreur.

e) Essais cinétiques

Des essais cinétiques du type Hunkeler et Böhni seront intéressants à faire car ils permettent d'obtenir des relations donnant la profondeur de piqûration en fonction du temps et en fonction des solutions utilisées.

Les potentiels limites de croissance des piqûres trouvés seront comparés aux résultats obtenus par les essais précédents. Une analogie entre ces potentiels et les potentiels des piqûres stables devrait être mise en évidence.

Hunkeler et Böhni ont comparé les cinétiques obtenus en laboratoire pour des potentiels imposés avec les cinétiques de piqûration obtenues dans des cas réels ou de laboratoire pour des potentiels de repos dans le cas de l'aluminium. Ils ont montré que les mêmes lois s'appliquaient. Une étude semblable pourrait être faite ici, les cas réels étant ceux qu'Esso Resources pourra nous faire connaître.

f) Synthèse de ces essais et développement d'une méthode représentative.

g) Adaptation de cette technique à l'utilisation sur le terrain.

3 - Systèmes étudiés

Cinq alliages ont été choisis par Esso. Ils seront étudiés pour une préparation de surface bien déterminée en contact avec un milieu choisi par Esso ("brine") pour lequel de nombreux cas de rupture sont connus. Ces système seront étudiés en statique et en dynamique dans un premier temps. Dans un deuxième temps, l'état de surface pourrait être changé et des inhibiteurs pourraient être étudiés.

4 - Durée du projet

La réussite de ce projet dépend essentiellement du nombre d'essais qui peuvent être faits vu le caractère aléatoire du phénomène étudié. Ce nombre dépend en très grande partie du temps de technicien disponible. Actuellement, un seul technicien oeuvre en corrosion, ce qui fait qu'au maximum 0.2 p/a de technicien pourra travailler sur ce projet, tenu compte des autres projets en cours, à moins d'obtenir de l'aide supplémentaire ou

de réorganiser le travail des autres techniciens. Environ 0.5 chercheur peut actuellement être consacré à ce projet. Il en résulte que l'avancement du projet se fera lentement. Un minimum de deux/trois ans est à prévoir.

Après une étude plus approfondie des publications citées et un apprentissage des mathématiques statistiques, un programme détaillé peut être établi.

5 - Budget total (pour deux ans)

Main d'oeuvre disponible actuellement:

- 0.5 p/a chercheur soit l'équivalent de 0.7 personne à plein temps
- 0.2 p/a technicien ce qui est insuffisant.

Frais

Opérationnels 30,000$ (montages, échantillons, produits, etc.)
10,000$ (logiciels à développer pour les essais).

Capital
- Achat système IRSID - (estimé) ..... 30,000$
- Achat potentiostat + Apple/essai type D.E. Williams 30,000$
- Achat petit potentiostat/essai cinétiques 15,000$

Total
- Capital : 75,000$
- Opérationnel: 40,000$

V. - REMARQUES FINALES

Projet complexe - Nécessite nombreux essais pour la réussite:

- Il faut du personnel (techniciens)

- Il faut un bon équipement pour mener de front plusieurs essais différents et pour faire avancer le projet à un rythme acceptable, sinon l'intérêt du partenaire industriel risque de disparaître.

ANNEXE I: JUSTIFICATION ECONOMIQUE

ESSO RESOURCES

"Pitting is the oil industry's number one problem" a déclaré M. Cameron (rapport de visite Prinsen/Turcotte, sept. 1985). Si l'on considère que plus de 100,000 km de pipelines sillonnent le Canada, surtout dans l'ouest du pays, on voit tout de suite que le moindre problème de corrosion amène à des pertes énormes. Tandis que l'on a une défense contre la corrosion générale sous forme de protection cathodique, la piqûre est quasiment incontrôlable.

Toute contribution dans ce domaine pour améliorer la situation est donc très valable pour l'industrie du pétrole et vaut dans l'ordre de plusieurs millions de dollars par année.

J. Prinsen.

Janvier 1986.

REFERENCES

1 - W.S. Tait, Corrosion 34 (1978) 214

2 - ASTM G-61

3 - J. Huibers "Assessment of the validity of the Petrolite method for determining pitting rates", Materials Section, Esso Resources Canada Ltd., 20/12/1985

4 - B.C. Syrett, Corrosion 33 (1977) 221

5 - R. Fratesi, Corrosion 41 (1985) 114

6 - ASTM G-48

7 - L.I. Freiman et al. Protection of Metals 20 (1985) 523

8 - I. Garz, Korrosion 16 (1985) 3

9 - R. Stefec, Werkstoffe und Korrosion 33 (1982) 143

10 - U.R. Evans, "Corrosion and Oxidation of Metals" Chap. 22, E. Arnold Publ. London (1960)

11 - T. Shibata et T. Takeyama, Corrosion 33 (1977) 243

12 - B. Baroux et al. Matériaux et techniques, avril-mai 1985, p. 211

13 - T. Jossic, J.L. Caplet et J.C. Charbonnier, Comptes rendus du 8e Congrès Européen de Corrosion, Nice 1985, p.32-1

14 - R. Doeling et K.E. Heusler, 9e Congrès International de la Corrosion Métallique, Toronto, vol. 2, p. 129 (1984)

15 - C. Gabrielli et al. Proc. Symp. Computer aided acquisition and analysis of Corrosion data, Electrochemical Society, vol. 85-3, p. 210 (1984)

16 - D.E. Williams et al., J. Electrochem Soc., 132 (1985) 1796

17 - D.E. Williams et al., J. Electrochem Soc., 132 (1985) 1804

18 - D.E. Williams et al., J. Electroanal. Chem., 180 (1984) 549

19 - D.E. Williams et al., 9e Congrès International de la Corrosion Métallique, Toronto, vol. 2, p. 173 (1984)

20 - D.E. Williams et al., 9e Congrès International de la Corrosion Métallique, Toronto, vol. 4, p. 390 (1984)

21 - D.E. Williams et al., Passivity of Metals and Semiconductors, Ed. M. Fromant, Elsevier 1983, p. 217

22 - C. Gabrielli et al. Passivity of Metals and semiconductors, ed. M. Froment, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 293

23 - G. Mankowski et al. Passivity of Metals and semiconductors, ed. M. Froment, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 299

24 - M. Prazak et al. Korrosion, 13 (1982) 272

25 - F. Hunkeler et H. Böhni, Corrosion 37 (1981) 645

26 - F. Hunkeler et H. Böhni, Werkstoffe und Korrosion 32 (1981) 129

27 - F. Hunkeler et H. Böhni, Werkstoffe und Korrosion 34 (1983) 68

28 - F. Hunkeler et H. Böhni, Werkstoffe und Korrosion 34 (1983) 593

29 - F. Hunkeler et H. Böhni, Corrosion 40 (1984) 534

30 - F. Hunkeler et H. Böhni, Corrosion 40 (1984) 559

31 - F. Hunkeler et H. Böhni, Passivity of Metals and semiconductors, ed. M. Froment, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 655.